

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 特 許 公 報 (B 2)

(11) 特許番号

第2924664号

(45) 発行日 平成11年(1999) 7月26日

(24) 登録日 平成11年(1999) 5月7日

(51) Int.Cl.⁶

識別記号

F I

H 0 1 L 41/24

H 0 1 L 41/22

A

B 2 8 B 13/06

B 2 8 B 13/06

請求項の数 4 (全 5 頁)

(21) 出願番号 特願平6-232825

(22) 出願日 平成6年(1994) 9月28日

(65) 公開番号 特開平8-97483

(43) 公開日 平成8年(1996) 4月12日

審査請求日 平成8年(1996) 9月4日

(73) 特許権者 000002130

住友電気工業株式会社

大阪府大阪市中央区北浜四丁目5番33号

(72) 発明者 平田 嘉裕

兵庫県赤穂郡上郡町金出地1431-12 住

友電気工業株式会社 播磨研究所内

(74) 代理人 弁理士 深見 久郎 (外3名)

審査官 井原 純

(56) 参考文献 特開 平2-51289 (J P, A)

特開 平4-232425 (J P, A)

特開 平5-219595 (J P, A)

特公 平1-26295 (J P, B 2)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 微細セラミックス構造体の形成方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】 樹脂型にセラミックススラリーを充填して固化させた後、前記樹脂型を除去することにより微細セラミックス構造体を形成する方法であって、前記樹脂型を除去する際、真空中で加熱することを特徴とする、微細セラミックス構造体の形成方法。

【請求項2】 樹脂型にセラミックススラリーを充填して固化させた後、前記樹脂型を除去することにより微細セラミックス構造体を形成する方法であって、前記樹脂型を除去する際、レーザアブレーション法を用いることを特徴とする、微細セラミックス構造体の形成方法。

【請求項3】 樹脂型にセラミックススラリーを充填して固化させた後、前記樹脂型を除去することにより微細セラミックス構造体を形成する方法であって、

前記樹脂型を除去する際、プラズマエッチングを用いることを特徴とする、微細セラミックス構造体の形成方法。

【請求項4】 樹脂型にセラミックススラリーを充填して固化させた後、前記樹脂型を除去することにより微細セラミックス構造体を形成する方法であって、前記樹脂型を除去する際、前記樹脂型を溶解するとともに前記微細セラミックスを壊さない程度に低粘度の溶媒を用いることを特徴とする、微細セラミックス構造体の形成方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 この発明は、微細セラミックス構造体の形成方法に関するものであり、特に、医療用超音波発振子やソナーに必要な微細圧電セラミックス柱など

の微細セラミックス構造体の形成方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】従来、微細なセラミックス構造体を形成するための方法の1つとして、ロストワックス法が用いられてきた。以下、図面を参照して説明する。

【0003】図6は、従来の微細セラミックス構造体の形成方法の一例を示す断面図である。

【0004】図6を参照して、まず、X線に感度のあるレジスト1を塗布した基板2に、マスク3を介してシンクロトン放射光(SR)を照射してディープX線リソグラフィを行なった後、現像してレジスト構造体4を作製する(図6(1)参照)。

【0005】次に、このレジスト構造体4にめっきをして金型5を形成した後、レジスト構造体4を除去する(図6(2)参照)。

【0006】続いて、このようにして形成された金型5を用いて樹脂モールドを行ない、樹脂型6を作製する(図6(3)参照)。この樹脂型6は、所望とする微細セラミックス構造体を反転させた形状を有している。

【0007】次に、この樹脂型6にセラミックススラリー7を充填した後、乾燥させて固化させる(図6(4)参照)。

【0008】最後に、樹脂型6を熱によって焼き飛ばしてセラミックスのみの構造とした後、焼成することにより、微細セラミックス構造体8を作製していた(図6(5)参照)。

【0009】

【発明が解決しようとする課題】このような従来の方法により、たとえば、幅が $100\mu\text{m}$ 以上の穴、溝等の窪み形状を有する微細セラミックス構造体を形成することができた。

【0010】しかしながら、従来の方法では、幅が $100\mu\text{m}$ 以下の微細なパターンで、かつ、アスペクト比(縦/横比)の高い柱状の形状を有する微細セラミックス構造体を形成することは、極めて困難であった。

【0011】この発明の目的は、上述の問題点を解決し、幅が微細なパターンで、かつ、アスペクト比の高い柱状の形状を有する微細セラミックス構造体を形成する方法を提供することにある。

【0012】

【課題を解決するための手段】請求項1の発明による微細セラミックス構造体の形成方法は、樹脂型にセラミックススラリーを充填して固化させた後、樹脂型を除去することにより微細セラミックス構造体を形成する方法であって、樹脂型を除去する際、真空中で加熱することを特徴としている。

【0013】請求項2の発明による微細セラミックス構造体の形成方法は、樹脂型にセラミックススラリーを充填して固化させた後、樹脂型を除去することにより微細

セラミックス構造体を形成する方法であって、樹脂型を除去する際、レーザアブレーション法を用いることを特徴としている。

【0014】請求項3の発明による微細セラミックス構造体の形成方法は、樹脂型にセラミックススラリーを充填して固化させた後、樹脂型を除去することにより微細セラミックス構造体を形成する方法であって、樹脂型を除去する際、プラズマエッチングを用いることを特徴としている。

【0015】請求項4の発明による微細セラミックス構造体の形成方法は、樹脂型にセラミックススラリーを充填して固化させた後、樹脂型を除去することにより微細セラミックス構造体を形成する方法であって、樹脂型を除去する際、樹脂型を溶解するとともに微細セラミックスを壊さない程度に低粘度の溶媒を用いることを特徴としている。

【0016】

【作用】本願発明者らは、前述の課題を解決するため鋭意検討した結果、従来微細かつアスペクト比の高い柱状の微細セラミックス構造体の形成が困難であった原因は、樹脂型の除去方法として熱分解を用いることに起因していることを見出した。

【0017】すなわち、熱分解の際、樹脂は溶融して高粘度の液体となって流動するため、微細セラミックス構造体の柱状の突起部等を倒してしまうものと考えられる。たとえば、正方形の断面を有する柱をある流速で流動する流体中に置いた場合、その粘性抵抗力は、 $\mu v(h/L)/L$ に比例する。ここで、 v は流速、 μ は粘性率、 L は正方形の一辺の長さ、 h は高さである。つまり、粘性力は、粘性率(μ)およびアスペクト比(h/L)に比例し、一辺の長さ(L)に反比例する。したがって、パターン幅が微細でアスペクト比(h/L)が大きくなるにつれて、微細セラミックス構造体の柱状突起部等は倒れやすくなる。

【0018】そこで、この発明によれば、樹脂型を除去する際、真空中での加熱、レーザアブレーション、プラズマエッチングまたは溶媒による溶解のうちのいずれかの方法が用いられる。

【0019】そのため、樹脂型除去の際に、樹脂が溶融して流動することがないので、セラミックス構造体の柱状の突起部等が壊れることがなくなる。

【0020】

【実施例】まず、図6(1)～(4)に示す従来の方法と同様にして、以下のように樹脂型にセラミックススラリーを充填して固化させた。

【0021】すなわち、図6(1)に示すように、まず、たとえば支持膜に $2\mu\text{m}$ 厚さの窒化シリコンを用い、 $5\mu\text{m}$ 厚さのタングステンが吸収体パターンである、吸収体が比較的厚いX線リソグラフィ用マスク3を介して、X線に感度のあるレジスト1を塗布した導電性

基板2に、シンクロトロン放射光(SR)を用いてリソグラフィを行なった。その後、これを現像して、レジスト構造体4を作製した。

【0022】次に、図6(2)に示すように、作製されたレジスト構造体4にニッケルめっきをして、ニッケル金型5を作製した後、レジスト構造体4を除去した。

【0023】続いて、図6(3)に示すように、形成されたニッケル金型5を用いて樹脂モールドを行ない、樹脂型6を作製した。この樹脂型6は、 $10\mu\text{m}$ φで高さ $100\mu\text{m}$ の柱状の突起形状を有する微細セラミックス構造体を反転させた形状を有していた。なお、基板として板状のレジストあるいはアクリル樹脂板を用い、その上にレジストを塗布したものにSRを用いてリソグラフィを行ない、現像したものを樹脂型とする場合もある。

【0024】次に、図6(4)に示すように、この樹脂型6にセラミックススラリー7を充填した後、乾燥させて固化させた。

【0025】最後に、樹脂型6を、本願発明に従う以下の4つの方法により除去し、引き続いて焼成することにより、微細セラミックス構造体8を形成した。

【0026】(1) 真空中での加熱による方法

図1は、本発明に従い、真空中での加熱により樹脂型を除去する装置の一例を示す概略図である。

【0027】図1を参照して、この装置は、真空容器10と、真空容器10内を真空に引くためのポンプ11と、真空容器10内に配置されたヒータ12と、ヒータ12に接続された電源13とから構成される。

【0028】このように構成される装置を用いて、以下のように樹脂型を除去した。まず、セラミックススラリーを充填して固化させた樹脂型6を、真空容器10内に配置した。次に、温度 500°C 以下、真空度 10^{-4}Torr 以下の条件の下で、熱分解を行なった。

【0029】このとき、樹脂の分解、蒸発速度は大気中と比べて著しく速く、また、樹脂型6の分子量が小さければ昇華が起こるため、微細セラミックス構造体8には力を及ぼすことなく、樹脂型6を除去することができた。その結果、 $10\mu\text{m}$ φで高さ $100\mu\text{m}$ の柱状の突起形状を有する微細セラミックス構造体を形成することができた。

【0030】(2) レーザアブレーションによる方法
微細セラミックス構造体と樹脂型とのアブレーションにおけるしきい値の違いを利用して、樹脂型を除去することができる。すなわち、レーザアブレーションの際、両者のしきい値エネルギー密度の中間の値をとることにより、樹脂型のみを蒸散させ、微細セラミックス構造体を残すことができる。以下、具体例を示す。

【0031】たとえば、樹脂型がアクリルからなり、微細セラミックス構造体がチタン酸ジルコン酸鉛からなる場合に、ArFエキシマレーザを用いてレーザアブレーションを行なったところ、1ショットのレーザパワー密

度(mJ/cm^2)とアブレーション量(μm)との間の関係は、図2に示すとおりであった。

【0032】ここで、セラミックスのしきい値である、 $350\text{mJ}/\text{cm}^2$ 以下のエネルギー密度にてレーザを照射することにより、セラミックス構造体に影響を及ぼすことなく、樹脂型のみをアブレーションにより除去することができた。その結果、 $10\mu\text{m}$ φで高さ $100\mu\text{m}$ の柱状の突起形状を有する微細セラミックス構造体を形成することができた。

【0033】また、図3は、本発明に従い、レーザアブレーション法により樹脂型を除去する装置の一例を示す概略図である。

【0034】図3を参照して、この装置は、レーザ光源20と、ミラー21と、樹脂型6を載せて移動させるためのスキャンニングステージ22とから構成される。たとえば、広い面積で樹脂型6を除去する必要がある場合には、このような装置を用いることにより、レーザ23を、必要なエリアにのみ照射することができる。

【0035】(3) プラズマエッチングによる方法
たとえば、酸素とフロン系のプラズマによるエッチングを行なうと、樹脂の分解速度は速いが、セラミックスのエッチング速度は遅い。このような微細セラミックス構造体と樹脂型の、ドライエッチング耐性の差を利用することにより、樹脂型を除去することができる。以下、具体例を示す。

【0036】図4は、本発明に従い、プラズマエッチングにより樹脂型を除去する装置の一例を示す概略図である。

【0037】図4を参照して、この装置は、真空容器30と、真空容器30内を真空に引くためのポンプ31と、真空容器30内にエッチングガスを供給するためのエッチングガス供給源32と、プラズマ33を発生させるための電源34とから構成される。

【0038】たとえば、樹脂型がアクリルからなり、微細セラミックス構造体がチタン酸ジルコン酸鉛からなる場合に、プラズマのパワーを50W、反応ガス圧を0.5Torrとしてプラズマエッチングを行なったところ、アクリルからなる樹脂型は約 $3\mu\text{m}/\text{分}$ でエッチングされたのに対して、微細セラミックス構造体はエッチングされなかった。その結果、 $10\mu\text{m}$ φで高さ $100\mu\text{m}$ の柱状の突起形状を有する微細セラミックス構造体を形成することができた。

【0039】なお、プラズマの条件は、形成する微細セラミックス構造体の形状、たとえば柱状の突起形状の幅やアスペクト比によって最適化していくことが重要である。

【0040】(4) 溶媒を用いた溶解による方法

図5は、本発明に従い、溶媒を用いた溶解により樹脂型を除去する状態の一例を示す概略図である。

【0041】図5を参照して、セラミックススラリーを

充填して固化させた樹脂型6を、樹脂を溶解する低粘度の溶媒40に浸漬することにより、微細セラミックス構造体8には影響を及ぼすことなく、樹脂型6のみを除去することができる。

【0042】たとえば、樹脂型6がアクリルからなる場合に、溶媒40としてアセトンを用いることにより、樹脂型6のみが溶解し、微細セラミックス構造体8は溶解しなかった。その結果、 $10\mu\text{m}\phi$ で高さ $100\mu\text{m}$ の柱状の突起形状を有する微細セラミックス構造体を形成することができた。

【0043】

【発明の効果】以上説明したように、この発明によれば、樹脂型を除去する際、真空中での加熱、レーザアブレーション、プラズマエッチングまたは溶媒による溶解のうちのいずれかの方法を用いることにより、幅が微細なパターンで、かつ、アスペクト比の高い柱状の形状を有する微細セラミックス構造体を形成することができた。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明に従い真空中での加熱により樹脂型を除去する装置の一例を示す概略図である。

【図2】1ショットのレーザパワー密度と1ショット当りのアブレーション量との関係を示す図である。

【図3】本発明に従いレーザアブレーション法により樹脂型を除去する装置の一例を示す概略図である。

【図4】本発明に従いプラズマエッチングにより樹脂型を除去する装置の一例を示す概略図である。

【図5】本発明に従い溶媒を用いた溶解により樹脂型を除去する状態の一例を示す概略図である。

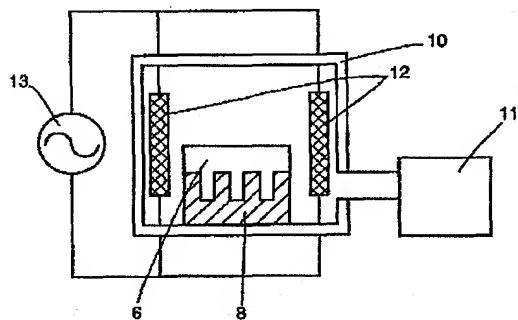
【図6】従来のセラミックス構造体の形成方法の一例を示す断面図である。

【符号の説明】

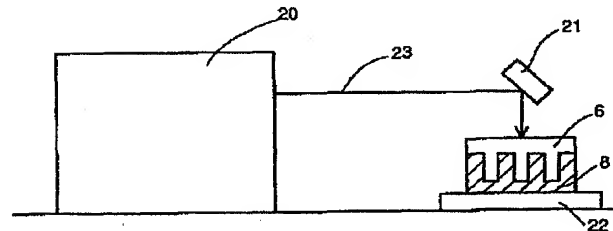
- 6 樹脂型
- 7 セラミックススラリー
- 8 微細セラミックス構造体

なお、各図中、同一符号は同一または相当部分を示す。

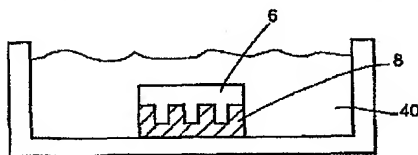
【図1】



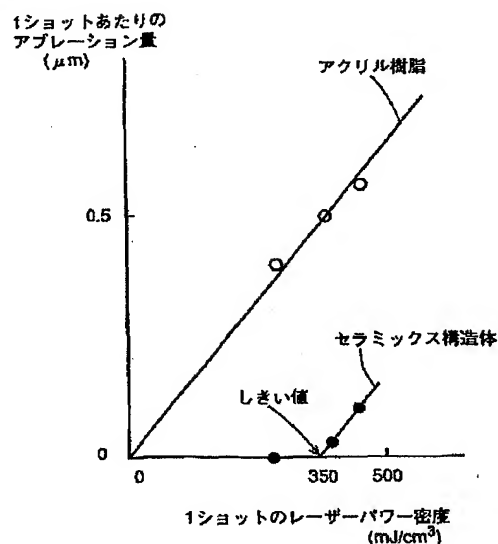
【図3】



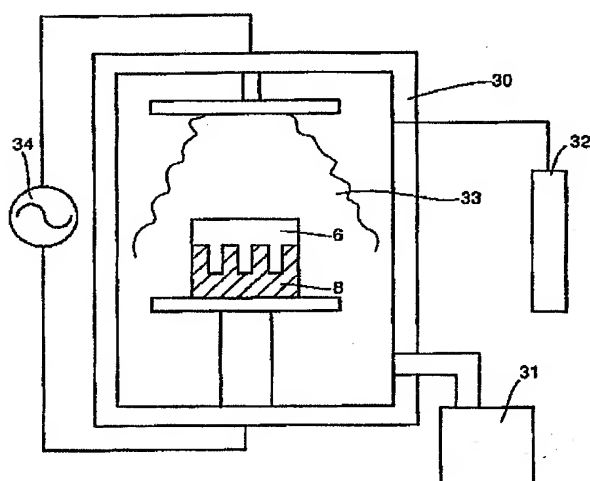
【図5】



【図2】

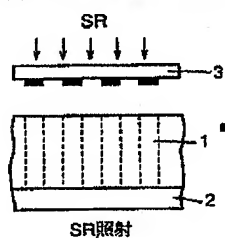


【図4】

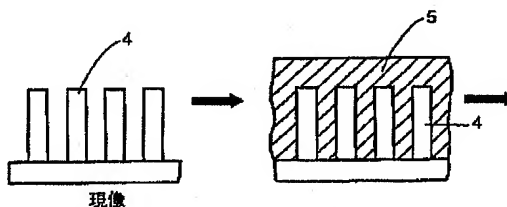


【図6】

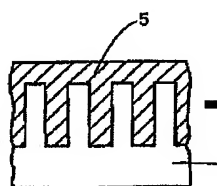
(1) ディープX線リソグラフィ



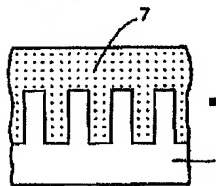
(2) メッキ・レジスト除去



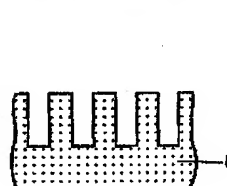
(3) 樹脂モールド



(4) セラミックスラリー注型



(5) レジスト焼き飛ばし (仮焼成)・本焼成



フロントページの続き

(58) 調査した分野(Int. Cl.⁶, DB名)

H01L 41/24

B28B 13/06

J I C S T ファイル (J O I S)